

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

УДК 549.

*Д.И. БЕЛАКОВСКИЙ, И.В. МОСКАЛЕВ*

## АММОНИЕВАЯ СЕЛИТРА ИЗ ПРОДУКТОВ УГОЛЬНОГО ПОЖАРА В УРОЧИЩЕ КУХИ-МАЛИК (Центральный Таджикистан)

Впервые аммониевая селитра, или нитраммит, была встречена в почве пещеры Никояк, Теннесси, США [1]. В спелеологической литературе имеются и более поздние упоминания о находке этого минерала в пещерах. В частности, указывается ассоциация нитраммита с нитрокальцитом, нитромагнетитом, калиевой и натриевой селитрами и даранскитом в ряде пещер США и приводятся данные об образовании аммониевой селитры только в сухих пещерах при влажности около 74% [2]. По-видимому, нет оснований сомневаться в достоверности существования аммониевой селитры в природе. Однако минерал отсутствует в официальных списках КНМ ММА, так как не имеется полных описаний его свойств, морфологии, генезиса.

Нами нитраммит диагностирован в необычной ассоциации среди новообразований в зоне пожара в бурогольных пластах в урочище Кухи-Малик, расположенном в Зеравшанском хребте Южного Тянь-Шаня в долине р. Ягноб, в 6 км от пос. Зеравшан и приблизительно в 1000 м выше бывшего кишлака Рават. Мезозойские угленосные породы, выходящие здесь в пределах субширотного грабена в палеозойских карбонатных толщах, представлены песчаниками, алевролитами, аргиллитами.

Аммиачная селитра обнаружена в небольшой старой кустарной выработке, где ранее брался уголь. Высота полости 1–1,5 м, ширина — 1,5–2 м и глубина — около 3 м. Потолок и стенки покрыты снежно-белым, легко осыпавшимся порошком нитраммита. Особенно много его на дне полости, где слой порошка достигает толщины 10–15 см. На потолке расположены сталактиты, имеющие характерную сморщенную поверхность. Длина их до 40 см, диаметр — от 2–3 до 10 см (см. рисунок). Под сталактитами располагаются сталагмиты, наблюдалось при посещении в 1986 г. и их срастание с образованием сталагматов. Температура внутри полости, замерявшаяся ртутным термометром в январе 1986 и 1987 гг. при температуре снаружи +5–10°С, колебалась в пределах 60–70°С. Полость в значительной степени изолирована от внешних колебаний температур расположенной у входа в нее крутой широкой трещиной, из которой восходят горячие газы с температурой около 100°С. Стенки трещины инкрустированы друзами скелетных кристаллов нашатыря.

Сталактиты и сталагмиты сложены мелкозернистым агрегатом. В поперечных сколах сталактитов нет ни зональности, ни центрального канала. Диагностика нитраммита проведена по реакции с сернистым раствором дифениламина (синее окрашивание), рентгенограмме, химическому анализу и оптическим свойствам. Качественные реакции показали наличие ионов хлора и сульфата, которые фиксируются и на инфракрасном спектре. Найденный нитраммит хорошо растворим в воде, обладает резким жгучим вкусом. Твердость 2,5, блеск матовый, плотность небольшая. При наблюдении в иммерсионном препарате под микроскопом минерал бесцветен, обладает сильной псевдоабсорбцией за счет большого двупреломления. Двуосный отрицательный  $n_g = 1,614$ ,  $n_p = 1,633 \pm 0,002$ ,  $2V$  — средний. Химический анализ проведен на фильтрофотометре



Сталактиты и сталагмиты нитрамита в полости кустарной выработки

Nаносolor-25 фотометрическим методом. Определение нитрата велось с дифениламиноном, аммония — с реактивом Несслера,  $Al^{3+}$  — с эрихромцианом, цинка — с цинконом, свинца — после предварительной экстракции с дитизоном. Результаты анализа (в мас.%):  $NO_3^-$  — 76,67;  $NH_4^+$  — 22,46;  $SO_4^{2-}$  — 0,78;  $Cl^-$  — 0,068;  $Al^{3+}$  —  $1,1 \times 10^{-4}$ ;  $Pb^{2+}$  —  $5,3 \times 10^{-5}$ ;  $Zn^{2+}$  —  $3,1 \times 10^{-5}$ ;  $Cd^{2+}$  —  $1,6 \times 10^{-5}$ ; сумма — 99,98. Пересчет анализа в предположении, что все сульфат-ионы относятся к сульфату аммония, а ионы хлора — к нашатырю дает следующее распределение компонентов (в мас. %):  $(NH_4)_{0,99}NO_3$  — 98,80;  $NH_4Cl$  — 0,1;  $(NH_4)_2SO_4$  — 1,07. Однако часть сульфата может быть связана с присутствием свободной  $H_2SO_4$ . В этом случае при расчете количества аммония по нитратной группе результат следующий (в мас.%):  $NH_4NO_3$  — 98,93;  $(NH_4)_2SO_4$  — 0,61;  $NH_4Cl$  — 0,10;  $H_2SO_4$  — 0,35. Содержания свинца, цинка и кадмия не превышают кларковых. Определение этих элементов проводилось в связи с наличием в более высокотемпературных зонах пожара возгонов галенита, сфалерита, гринокита.

Для синтетической аммониевой селитры известно 6 полиморфных модификаций, из которых 5 устойчивы при атмосферном давлении. Ниже  $-18^\circ C$  устойчива гексагональная модификация, от  $-18^\circ$  до  $+32,2^\circ C$  — ромбическая  $\alpha-NH_4NO_3$ , принадлежащая пространственной группе  $Pmmn$ , от  $32,2$  до  $84^\circ C$  существует ромбическая модифика-

Межплоскостные расстояния аммониевой селитры

Нитраммит		ASTM 8-452 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			Нитраммит		ASTM 8-452 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		
<i>J</i>	<i>d</i> <sub>α</sub> / <i>n</i>	<i>J</i>	<i>d</i> <sub>α</sub> / <i>n</i>	<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d</i> <sub>α</sub> / <i>n</i>	<i>J</i>	<i>d</i> <sub>α</sub> / <i>n</i>	<i>hkl</i>
5	5,39				25	2,489	10	2,485	102
80	4,95	45	4,95	100	35	2,388	8	2,380	120
8	4,79				90	2,256	44	2,260	112
4	4,55				10	2,096	2	2,094	211
90	3,974	67	3,96	011	10	1,980	4	1,978	022
2	3,815				7	1,837	1	1,835	122
12	3,666	1	3,66	110	10	1,790	4	1,786	103
8	3,520				8	1,734	3	1,730	031
15	3,180				15	1,636	5	1,631	131
90	3,097	100	3,087	111	10	1,580	5	1,578	310
2	2,970				6	1,516	1	1,513	303
30	2,880	10	2,879	002	6	1,496	2	1,492	123
90	2,726	75	2,722	020	10	1,460	2	1,461	230

Примечание. Условия съемки: ДРОН-2,0 анод – Cu, фильтр – Ni, скорость съемки 0,5° в минуту; аналитик А.С. Бутлер.

ция β-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с пространственной группой симметрии *Pbnm*, от 84 до 125,2°С устойчива тетрагональная и от 125,2°С до температуры плавления (169°С) – кубическая модификация. Все переходы обратимы. Таким образом, сталактиты и порошкообразный нитраммит образуются как β-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и должны переходить в низкотемпературную ромбическую фазу при остывании. Действительно, при быстром выносе сталактитов на холодный воздух они издадут явно слышимое потрескивание и иногда разламываются. Эти явления сопровождают указанный выше полиморфный переход.

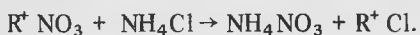
На кривой ДТА нитраммита отмечаются три эндотермических пика, соответствующие температурам 60, 120 и 180°С. Эти три пика обусловлены упоминавшимися полиморфными переходами. Смещение температур связано с инерцией за счет быстрого нагревания образца. На гравиметрической кривой наибольшая потеря массы соответствует 270°С. Остаток связан с наличием примеси сульфата аммония. Эндотермический пик 420°С соответствует потере сульфата. Дальнейшая потеря массы достигает почти 100%. Слабые полосы ИК-спектра 1100, 700, 605, 430 см<sup>-1</sup> фиксируют ион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, широкие: 1380–1520 см<sup>-1</sup> – суперпозиция ν<sub>вал</sub> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и ν<sub>деф</sub> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 3100 см<sup>-1</sup> – ν<sub>вал</sub> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Пик 810 см<sup>-1</sup> – ν<sub>деф</sub> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Большинство линий на рентгенограмме нитраммита из Кухи-Малика отвечают фазе α-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Часть линий не индицируется в рассчитанных параметрах ячейки (см. таблицу). Параметры ячейки (в Å): *a* = 4,943±0,008, *b* = 5,450±0,006, *c* = 5,755±0,008. Неиндицирующиеся линии не принадлежат ни сульфату, ни хлориду аммония. Возможно, их появление связано с неполным переходом в низкотемпературную модификацию (съемка на дифрактометре производилась при 25°С вблизи точки перехода 32,2°С).

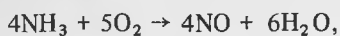
Полученные данные позволяют утверждать, что в природе существует по меньшей мере две полиморфные модификации аммониевой селитры: нитраммит α-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и паранитраммит β-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Летом температура в полости поднимается, и там вполне возможно образование тетрагональной модификации. Не исключено, что в более горячих зонах существует и кубическая фаза.

Генезис нитраммита проблематичен. Обычно селитры образуются при разложении органических остатков под действием нитробактерий. В данном случае порошковатые налеты на потолке и стенках кустарной выработки позволяют допустить образование этой морфологической разности из возгонов. Можно предположить два варианта генезиса: 1. Горячие газы, содержащие аммиак и хлорид аммония, проходят через угольный

пласт с остатками растений, содержащими азот в нитратной форме. Взаимодействие газов с ними может проходить по реакции типа



Образующийся нитрат осаждается в холодных участках. Если же нитрат содержится в угле непосредственно в виде нитрата аммония, то он может мигрировать с водными парами. 2. Более вероятно окисление аммиака кислородом воздуха до NO, затем, при остывании струи, до NO<sub>2</sub> и взаимодействие последней с аммиаком в присутствии кислорода:



Сталактитоподобные образования возникают при растворении и переотложении аммониевой селитры просачивающимися тальными или дождевыми водами. Необычная форма сталактитов может объясняться постоянно происходящей перекристаллизацией. Скорость образования сталактитов довольно велика. На месте отобранных сталактитов через год наблюдались новые, длиной до 30 см.

Собранные образцы нитрамита переданы в минералогические музеи МГРИ, АН СССР, Ленинградского горного института.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дэна Дж. Д., Дэна Э. Ф., Пэлач Ч. и др. Сис- тема минералогии. М.: Изд-во иност. лит., 1953. Т. 2, полумтом 1. 361 с.
2. Hill Carol A. Mineralogy of cave nitrates//N.S.S. Bull. 1981. Vol. 43, N 4. P. 127-132.

УДК 549.086:549.76

*В.В. ВАРГА, Н.И. МАЛЬЦЕВА*

### • ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВ В ИНФРАКРАСНОМ СВЕТЕ (на микроскопе ИНФРАМ ЛС-211)

Минералы изоморфного ряда ферберит—гюбнерит имеют промышленное значение. Для изучения распределения железа и марганца в вольфрамите, особенностей микро- строения и характера и химизма процессов замещения вольфрамитов другими ми- нералами применяется комплекс современных методов: электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия.

Особенности внутреннего строения прозрачных разностей вольфрамитов изучаются в видимом свете оптическими методами. Однако таким способом "для более желези- стых разностей установить признаки зонального строения не представляется воз- можным" [2].

Метод инфракрасной микроскопии в ближней области спектра позволяет обнаружи- вать и изучать особенности внутреннего строения минералов, в том числе вольфрамитов, прозрачных в диапазоне длин волн от 0,75 до 1,2 мкм.

Оптические свойства вольфрамитов в инфракрасном свете изучал Рене Бейли (1941—1942 гг.). Он для химически охарактеризованных образцов получил данные о двупреломлении, а также методом призмы с помощью гониометра измерил показате- ли преломления вольфрамитов. Бейли установил, что значения показателей пре- ломления и двупреломления вольфрамитов увеличиваются закономерно с возраста- нием FeO/MnO.